

⑯ 日本国特許庁 (JP)
⑰ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許公開
昭56—136967

⑯ Int. Cl.³
C 23 C 3/02

識別記号
103

厅内整理番号
7011-4K

⑯ 公開 昭和56年(1981)10月26日
発明の数 2
審査請求 未請求
(全 8 頁)

④ 化学銅めっき液の脱イオン方法と装置

⑦ 特 願 昭55—38236

⑦ 出 願 昭55(1980)3月27日

⑦ 発明者 菊池廣

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑦ 発明者 岡齊

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑦ 発明者 横野中

横浜市戸塚区吉田町292番地株

⑦ 発明者 鈴木晴雄

勝田市大字稻田1410番地株式会社日立製作所東海工場内

⑦ 発明者 吉村豊房

勝田市大字稻田1410番地株式会社日立製作所東海工場内

⑦ 出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

⑦ 代理人 弁理士 中村純之助

最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称

化学銅めっき液の脱イオン方法と装置

2. 特許請求の範囲

(1) 銅イオン、銅イオンの還元剤、銅イオンのキレート剤、アルカリ金属の水酸化物を必須成分として含有する化学銅めっきに用いた液のpHを酸で2~11に調節した後、この液を電気透析槽の脱塩室に供給して液中の化学銅めっき中に生成蓄積した化学銅めっき妨害イオンを除去して脱イオン処理することを特徴とする化学銅めっき液の脱イオン方法。

(2) pHを調節する酸が、硫酸、過塩素酸、亜硫酸、酢酸のいずれか一種以上を含む酸である特許請求の範囲第1項記載の化学銅めっき液の脱イオン方法。

(3) 化学銅めっきに用いた液のpHを調節するpH調節槽、およびpH調節槽の液を導入して液中の化学銅めっき妨害イオンの除去処理を行う電気透

析槽を備えてなることを特徴とする化学銅めっき液の脱イオン装置。

(4) pH調節槽に液を供給するための液槽および配管、電気透析槽は電解室および脱塩室を有してその電解室の液を循環する循環槽および配管、および電気透析槽の脱塩室の液をpH調節槽に還流する配管を備えた特許請求の範囲第3項記載の化学銅めっき液の脱イオン装置。

(5) pH調節槽は化学銅めっき槽の液を導入するようになされたものである特許請求の範囲第3項または第4項記載の化学銅めっき液の脱イオン装置。

(6) pH調節槽は化学銅めっき槽である特許請求の範囲第3項または第4項記載の化学銅めっき液の脱イオン装置。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、化学銅めっき液中に蓄積する化学銅めっき妨害イオンを除去して化学銅めっき液を再生する方法およびそれに用いる装置に関するものである。

化学銅めっき液は必須成分として銅イオン、銅イオンの還元剤、銅イオンのキレート剤、およびアルカリ金属の水酸化物を含んでいる。化学銅めっきを連続して行なうために、めっき反応で消費される銅イオン、還元剤、水酸イオンを補給すると、めっき液中には補給された銅イオンの対陰イオン、還元剤の酸化反応生成イオン、アルカリ金属イオンが蓄積し、さらにアルカリ性のめっき液は空気中の炭酸ガスを吸収するため炭酸イオンが蓄積する。

以上のイオンが蓄積することは、化学銅めっき液の劣化、分解の原因となるものであるが、従来はこのような化学銅めっき反応を妨害するイオンの蓄積を解決する有効な方法はなかった。劣化しためっき液に新しいめっき液を連続的に加えて更新する方法がとられる場合にも、高価な化学銅めっき液が大量に必要であり、かつ劣化を十分には抑制できない等の問題があり、有効な対策とはいえなかつた。

本発明の目的は、上記したように従来再生する

液イオン、それに加えて炭酸イオンを含んでいるものである。

本発明における pH 調理においては、炭酸の水溶液中での解離平衡と、空気中の炭酸ガスのめっき液への溶解平衡から、化学銅めっき液中に存在できる炭酸の量がめっき液 pH と関係することを利用して脱炭酸もしくは HCO_3^- とするものである。すなわち、アルカリ性の化学銅めっき液に溶解した炭酸イオンは、めっき液の pH を 2~8 とするだけで、平衡移動量に過剰を分だけ炭酸ガスとして空気中へ放出されるため、めっき液中の炭酸量を著しく減らすことができる。pH 8 より大 1.1 以下にすると炭酸イオンは HCO_3^- となり、その後の電気透析で除去される。

上記の pH 調節処理に使用する酸としては、酸根が化学銅めっきの反応に著しい悪影響をおよぼさない酸であればいずれも使用可能であり、特に好ましいものは該酸根(陰イオン)が銅イオンの好ましいものは該酸根(陰イオン)が銅イオンの対陰イオンまたは還元剤の酸化反応生成イオンと一致するようなものである。

ことのできなかつた化学銅めっき液を再生し、めっき妨害イオンの蓄積にともなう化学銅めっき皮膜の機械的性質の劣化を防止し、均質な化学銅めっきを提供するにある。

本発明の特徴とするところは、銅イオン、銅イオンの還元剤、銅イオンのキレート剤、アルカリ金属の水酸化物を含有する化学銅めっき液に蓄積するめつき妨害イオンのうち、電気透析法による透析透過率の低い炭酸イオンに対して、あらかじめ化学銅めっき液の pH を 2~8 にして脱炭酸すると共に化学銅めっき液に含まれる蓄積イオン群の透析透過性を一定程度に調整した後、電気透析で該蓄積イオンのみを除去することもしくは化学銅めっき液の pH を 8 より大 1.1 以下としてから電気透析で蓄積イオンのみを除去することにある。

本発明における処理の対象となる化学銅めっき液は、銅イオン、銅イオンの還元剤、銅イオンのキレート剤、アルカリ金属の水酸化物と共に化学銅めっきに用いた液に補給する銅イオンの対陰イオン、還元剤の酸化反応生成イオン、アルカリイオン。

以下に本発明を第 1 図のフローシートを参照してその原理を説明する。第 1 図において、1 は電気透析槽にして、陽イオン交換膜(図示されていない)と陰イオン交換膜(図示されていない)とを交互に配設して、脱塩室 2 と濃縮室 3 と極室(図示されていない)とに区画されているものである。電気透析槽としては、原理的に同じであれど、既知の装置、今後開発されるであろう装置のいずれをも使用可能である。イオン交換膜についても同様であるが、本発明においては、高アルカリ性の化学銅めっき液を使用するので、特に耐アルカリ性に優れた膜が好ましい。

化学銅めっき槽 4 において補給液およびめっき反応による妨害イオンを蓄積しさらに炭酸イオンを蓄積するに至った化学銅めっき液は、pH 調節槽 5 に送入され、ここで酸槽 6 より供給される酸を混合され pH を 2~8 にされて脱炭酸され、pH 8 より大 1.1 以下では炭酸イオンはこの後の電気透析で除去され HCO_3^- になる。pH 調節処理を施された液は電気透析槽 1 の脱塩室 2 に供給され、

電気透析されて pH 調節槽 5 へ還流される。電気透析槽 1 の浸漬室 3 へ排出された蓄積イオンは濃縮液槽 7 へ還流される。(なお第 2 図は最も簡単なフローシートである。)

以上のようにして、化学銅めっき液の妨害イオンは除去されて、pH 調節槽内における化学銅めっき液は再生されることになる。

以上のフローシートを参照したものは本発明の一例であって、原理的に同じものであれば、本発明を第 1 図のフローシート以外の構成とすることも可能である。例えば、電気透析した化学銅めっき液を直接化学銅めっき槽へ供給して連続再生を行う場合も本発明に含まれるし、また、pH 調節槽と化学銅めっき槽とを兼用とする場合も本発明に含まれるものである。

次に、本発明を一層理解しやすいように比較例、試験例、と共に実施例につき説明する。比較例は本発明を適用しない従来の化学めっき例、試験例 1 はめっき液に電気透析処理のみを施した場合のめっき液、試験例 2 は pH 調節例、実施例は化学めっき例、試験例 2 は pH 調節例、実施例は

で化学銅めっきする。めっき中、銅イオン、ホルマリン、pH が一定となるように、不足分を補給する。調整液により自動補給する。補給液、調整液の組成は次のものを用いる。

ロ) 銅イオンの補給液

Cu(HCOO) ₂ · 4H ₂ O	100 g
水	1 L とする

ハ) ホルムアルデヒドの補給液

37% ホルマリン	300 mL
水	1 L とする

二) pH の調整液

NaOH	200 g
水	1 L とする

化学銅めっき中は、常時空気を吹込んで、めっき液を攪拌する。約 30 μ の厚さにめっきするこを、めっき 1 回として、ステンレススチール板よりめっき皮膜を剥離して、1 cm × 10 cm の大きさに切断して機械的性質を引張り試験機で測定する。

めっき液中に蓄積した Na⁺、HCOO⁻、CO₃²⁻

本発明の一実施例である。

これらの比較例、試験例、実施例における化学銅めっき操作、めっき皮膜の測定およびめっき液の分析方法等はすべて同一で、次の通りである。

まず、化学銅めっきは、普通良く用いられるビクリン酸銅電気めっきで、ステンレススチール板上に瞬時にめっきして、化学銅めっきのめっき核を発生させた後、以下の化学銅めっき液による操作でめっき皮膜を作成する。

イ) 化学銅めっき液

Cu(HCOO) ₂ · 4H ₂ O	10 g
EDTA 2 Na	40 g
37% ホルマリン	5 mL
α'ジビリジル	20 mg
エトキシ界面活性剤	100 mg
K ₂ S	0.01 mg
NaOH	pH を 1.2.3 とする
水	1 L とする

上記の化学銅めっき液に前記したステンレススチール板を浸漬して、温度 70°C、負荷 1 dm²/L

の量はナトリウムイオン電導と、液体クロマトグラフで分析し、銅イオン、EDTA は分光光度計、原子吸光光度計でその濃度を測定する。

比較例

この比較例は、本発明におけるめっき液の pH 調節処理、電気透析の両れも適用しない例である。

上記した化学銅めっき液と補給液の組成から、めっき反応の進行によって蓄積するイオンは Na⁺、SO₄²⁻、HCOO⁻、CO₃²⁻ である。めっきをくり返した場合のめっき皮膜の機械的性質、めっき液の蓄積成分の濃度、めっき液の安定性の関係は第 3 図の表に示す通りであった。

第 3 図の表から明らかのように、上記の 4 成分イオンの蓄積によってめっき皮膜の機械的性質が低下し、めっき液の安定性が劣化し、めっき 5 回目にてめっき液が分解した。

試験例 1

この例は、上記の化学銅めっきにおいて、pH 調節工程を施さずに電気透析だけを行ってめっき液の再生処理をした場合である。すなわち、第 1

図のフローシートにおける pH 調節槽に対する関係を欠如した場合である。

電気透析槽は、旭ガラス(株)製 DU-O6 型電気透析槽にして、イオン交換膜は CMU, AMU (旭ガラス(株)製: 強酸性陽イオン交換膜, 強塩基性陰イオン交換膜)で、脱塩室 9 室, 濃縮室 10 室を交互に区画したものである。有効裏面積は 2.09 dm² のもので、電流密度 4 A/dm² で 2 ~ 3 時間透析した。透析に用いた濃縮液、稀液の組成は下記のようなものであった。

1) 濃縮液

HCOONa

3.4 g

水

1 L とする量

2) 稀液

HCOONa

6.8 g

水

1 L とする量

上記の電気透析装置を用いて、初回はめっき 4 回終了後、次からはめっき 3 回終了後、すなわちめっき回数としては 4, 7, 10, 13, 16 …… 回の終了後に、化学銅めっき液の再生処理を行なった透析の結果を括弧内に示してある。

が、CO₃²⁻ の除去は比較的困難で、第 4 図の表のようない度となるまで透析するとめっき液の必須成分である Cu-EDTA²⁻, EDTA⁴⁻ もめっき液の約 8 ~ 10 % が除去されて失う欠点のあることがわかった。(めっき 11 回以降は、めっき前に行なった透析の結果を括弧内に示してある。)

試験例 2

上記した化学銅めっき液すなわち試験例 1 と同一の化学銅めっき液を用い、同一の化学銅めっき操作において、めっき 4 回終了後の pH 1.2.3 のめっき液に亜硫酸を加えて pH を 1.1 ~ 2 として pH 調整槽の効率を調べた。第 5 図は pH を 8 以下にしたときの pH と炭酸除去の速度、めっき液中の炭酸残量の関係である。これから、めっき液の pH を 8 以下とすると約 30 分で炭酸を除去できることがわかった。および最も効率良く炭酸を除去するには pH 7 以下が望ましいことがわかった。なお、pH を 2 以下とするとめっき液中のキレート剤が沈殿を生じるので良くない。

次に上記の pH 1.2.3 の化学銅めっき液と、pH

行った。

以上の結果、第 4 図の表に示すような測定値が得られた。すなわち、HCOO⁻, CO₃²⁻, Na⁺ イオンの蓄積によってめっき皮膜の機械的性質は低下するが、電気透析を行なうと HCOO⁻, Na⁺ イオンを除去することができ、電気透析後のめっき回数 5, 8, 11, 14, 17 …… 回ではめっき皮膜の機械的性質も回復することがわかった。総計 10 回の再生でめっき液は常に安定で、めっき皮膜も伸び 3 %, 引張り強さ 4.5 kg/mm² 以上を得ることができた。

しかし、この電気透析によれば HCOO⁻ を基準とする選択透過係数は、SO₄²⁻ ≈ 1.1, CO₃²⁻ ≈ 0.5, Cu-EDTA²⁻ ≈ 0.15, EDTA⁴⁻ ≈ 0.15 であった。ここに Cu-EDTA²⁻ はキレート化された銅イオンを示す。

すなわち、電気透析で脱塩室から濃縮室へ透析する順位は、陰イオンについて SO₄²⁻, HCOO⁻ ≫ CO₃²⁻ ≫ Cu-EDTA²⁻, EDTA⁴⁻ であり、SO₄²⁻, HCOO⁻ はめっき液から容易に除去できる。

また、pH 1.1, 1.0, 9, 8 に調整した化学銅めっき液を試験例 1 と同一の方法で電気透析し、電気透析における炭酸の選択透過性を求めた結果、HCOO⁻ を基準とする炭酸の選択透過係数は上記の pH につき約 0.02, 0.6, 0.8, 1.0 であった。すなわち炭酸を含む化学銅めっき液の pH を調整せずに電気透析した場合には炭酸イオンは全く除去されないが、pH を 8 ~ 1.1 特に好ましくは pH 8 ~ 1.0 間で電気透析すれば炭酸イオンが効率よく透析できることがわかった。

これから、本発明の再生方法は pH 調整工程によって化学銅めっき液中の炭酸イオンに対し pH を 2 ~ 8 としてあらかじめ除去してしまうか、あるいは pH を 8 より大 1.1 以下として電気透析が容易になるように調整して、電気透析すればよいものであることがわかった。

pH 調整に用いる酸としては上記亜硫酸、硫酸以外に過塩素酸、酢酸を試みたが、過塩素酸、酢酸は不純物を含むためにめっきがやや不安定になる欠点があるものの除めて熱い影響を与えることが

ないため使用できることもわかった。

実験例 1

本発明による、化学銅めっき液に pH 調節処理と電気透析とを合わせ施した再生法を次のように行った。すなわち、比較例および試験例 1 と同じ材料および同一操作による化学銅めっきを行った。初回はめっき 4 回終了後、その後はめっき 3 回終了後にめっき液を室温まで冷却し、pH 調節槽中で化学銅めっき液 1 ㍑当り約 1.0 ~ 2.0 mL の炭酸を添加してめっき液の pH を 8 ~ 9 とした後、試験例 1 の場合と同じ条件で、第 1 図のフローチャートに示すように、電気透析を行った。

その結果は第 6 図の表に示すようなもので、本発明の方法による再生は、めっき皮膜の機械的性質の著しい回復をもたらすものであった。この場合の電気透析における炭酸イオンの選択透過係数はめっき液を基準として約 1.0 であった。また電気透析によるめっき液必須成分の Cu-EDTA²⁻、EDTA⁴⁻ の濃縮液への排出（めっき 14 回以降は、めっき前に行なった電気透析の結果を括弧内に示

となるので、めっき液の永久的な安定性と、めっき皮膜の良好な機械的性質の維持ができる有効成分を回収できるので、本発明の効果は極めて大なりと言ふことができる。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図、第 2 図は本発明の一例における化学銅めっき液の脱イオン操作を示すフローシートである。

第 3 図は化学銅めっき液のイオンの蓄積とめっき皮膜の機械的性質の劣化との関係を示す図にして、第 4 図は化学銅めっき液を電気透析で再生したときのめっき皮膜の機械的性質の回復と透析で排出される銅イオンのキレート剤量を示す表である。

第 5 図は化学銅めっき液を pH 調節したときの pH と炭酸液の関係を示すグラフである。

第 6 図は本発明による pH 調節処理と電気透析との両者を施して化学銅めっき液を再生したときの効果を示す表である。

1 … 電気透析槽

2 … 脱塩室

す）も、電気透析 1 回当りめっき液原濃度の 1 ~ 2 % まで抑制することができた。透析で生じた排水中のキレート剤濃度、銅イオン濃度は再処理せずに排出できる位の量であった。

実験例 2

比較例および試験例 1 と同じ材料、同一操作で化学銅めっきを行なう。めっきに用いた化学銅めっき液に酢酸を加え、pH を 4 ~ 5 に調節し、液中の炭酸を炭酸ガスとして除去した。その後、試験例 1 と同じ条件で、第 1 図のフローチャートに示すように電気透析を行なった。

この場合も、めっき皮膜の機械的性質は実施例 1 と同様安定しており、透析で生じた排水中のキレート剤濃度、銅イオン濃度は、再処理せずに排出できる位の量であった。

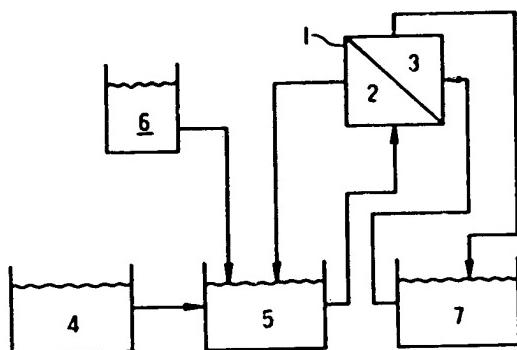
以上の説明および比較例、試験例、実施例の結果からわかるように、本発明の化学銅めっき液の脱イオン方法および装置によれば、従来技術で達成できなかった炭酸イオンを含む化学銅めっき液のめっき反応妨害蓄積イオンの選択的排除が可能

3 … 濃縮室
5 … pH 調節槽
7 … 濃縮液槽

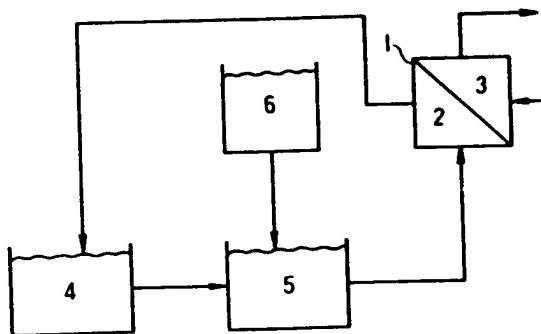
4 … 化学銅めっき槽
6 … 酸槽

代理人弁理士 中村純之助

第1図



第2図



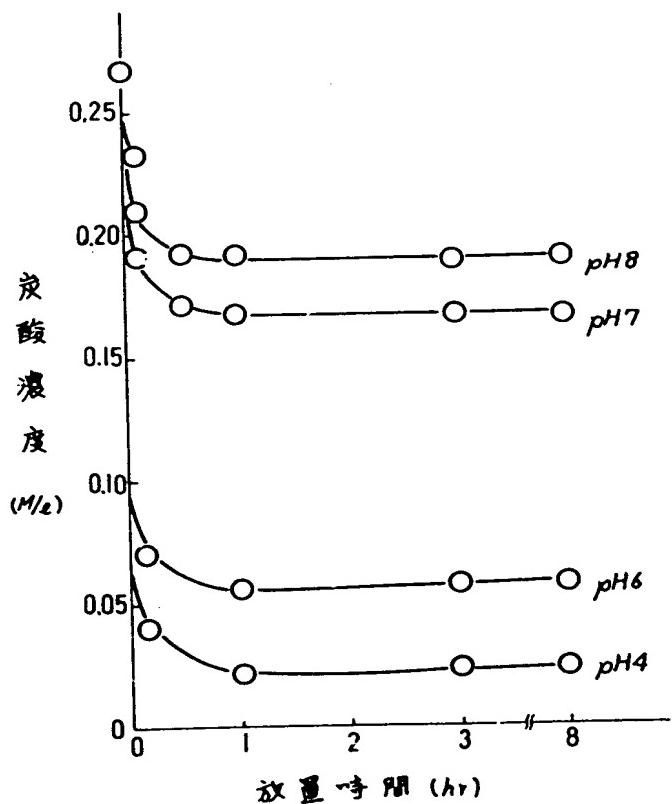
第3図

めっき回数 (回)	1	2	3	4	5	
引張り強さ (kg/mm^2)	49.2	52.0	54.9	56.8		測定不可
伸び (%)	5.7	4.1	3.3	3.0		
硝酸イオン濃度 (M/L)	0.32	0.45	0.63	0.78		
炭酸イオン濃度 (M/L)	0.02	0.03	0.05	0.06		
アリウムイオン濃度 (M/L)	0.49	0.70	0.85	1.0		
めっき液の安定性	安定	安定	安定	やや不安定	分解	

第4図

めっき回数(回)	1	2	3	4	5	6	7	8	14	20	29
引張り強さ(kg/cm ²)	46.2	49.1	53.6	59.5	51.0	52.2	56.4	53.8	54.7	52.5	55.4
伸び(%)	5.3	5.0	3.9	3.0	5.4	5.0	4.5	5.2	5.6	5.6	5.4
炭酸イオン濃度(M/l)	0.23	0.39	0.57	0.75	0.28	0.44	0.59	0.29	0.27	0.26	0.31
炭酸イオン濃度(M/l)	0.01	0.03	0.04	0.05	0.05	0.08	0.09	0.11	0.17	0.26	0.37
ナトリウムイオン濃度(M/l)	0.32	0.40	0.82	1.0	0.51	0.75	0.90	0.72	0.80	0.93	1.2
鉛化キレート剤の排出量(%)	—	—	—	1.8	—	—	1.6	—	(2.0)	(1.8)	(2.0)

第5図



考 6 図

めさ回数(回)	1	2	3	4	5	6	7	8	29	38	50
引張り強さ(kg/cm ²)	45.3	48.1	51.2	50.3	51.0	53.5	52.3	53.5	52.3	50.6	51.5
伸び(%)	6.0	5.5	4.2	2.8	5.6	5.3	4.8	5.2	5.1	5.8	5.7
キ酸イオン濃度(mM)	0.25	0.43	0.62	0.93	0.22	0.39	0.54	0.20	0.25	0.22	0.23
炭酸イオン濃度(mM)	0.02	0.02	0.03	0.05	0.05	0.06	0.07	0.05	0.07	0.07	0.10
アリウムイオン濃度(mM)	0.53	0.60	0.85	1.2	0.49	0.72	0.85	0.44	0.51	0.48	0.58
銅イオン, キレート剤の排出量(%)	—	—	—	1.5	—	—	1.3	—	(1.8)	(1.5)	(2.0)

第1頁の続き

⑦発明者 松尾明

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑦発明者 磯貝時男

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑦発明者 宮沢修

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内

⑦発明者 田中勇

横浜市戸塚区吉田町292番地株式会社日立製作所生産技術研究所内